Beiträge

zur

Kenntniss der dreifach substituirten Benzole.

Von der philosophischen Facultät der Universität zu Rostock

genehmigte

Promotions-Schrift

von

Max Ascher
aus Soldin.

Berlin, 1871.
Gedruckt bei A. W. Schade (L. Schade).

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553620_0146

Die Eintheilung der organischen Verbindungen in die Familie der Fettkörper und die der aromatischen Substanzen geschah zwar anfänglich wegen gewisser Analogien in Vorkommen und in den Eigenschaften der Verbindungen; ihre tiefere Begründung hat dieselbe jedoch erst gefunden durch die in neuerer Zeit aufgestellten Ansichten über die Constitution der aromatischen Substanzen. Namentlich war es Kekulé, der bei Aufstellung seiner schönen Theorie, welche auf die Werthigkeit der Elemente begründet ist, die innere Constitution der Verbindungen auf eine ungezwungene und sehr sinnreiche Weise erklärte. Nimmt man mit Kekulé in allen aromatischen Substanzen einen Kern von 6 Atomen Kohlenstoff an, die sich zu einer geschlossenen Kette verbunden haben, so kann man sich die vier Verwandtschaftseinheiten eines Kohlenstoffatoms so verbunden denken, dafs sich abwechselnd eine oder zwei Affinitäten zweier benachbarter Atome gegenseitig gesättigt haben. Die erste dieser beiden Annahmen ist fast von allen Chemikern adoptirt, während die zweite seit längerer Zeit Gegenstand einer Discussion ist. Wie

leicht einzusehen, kann über die Bindung der Atome eine sehr grofse Anzahl von Hypothesen aufgestellt werden; hält man aber an der Ansicht fest, dafs die Atome einen geschlossenen Ring bilden, so ist die Zahl eine wesentlich beschränktere, und unter ihnen sind die folgenden vorzüglich berücksichtigt worden:

I. II. III.

IV. V.

Will man nun die Thatsachen mit einer dieser Hypothesen erklären, so scheint mir No. I. noch die einfachste zu sein; denn sie erklärt eleganter, als alle anderen, die Bildung des Benzols aus Acetylen, und die Synthese des Mesitylens aus Aceton, und namentlich deutet sie die aus dem Benzol entstehenden Additionsproducte in der klarsten Weise. Da nämlich Aethylen in derselben Weise wie Benzol, Chlor und Brom addirt, und da nach der Ansicht fast aller Chemiker in dem Aethylen doppelt gebundene Kohlenstoffatome angenommen werden, so erklärt man sich den Vorgang bei solchen Additionen am einfachsten so, dafs

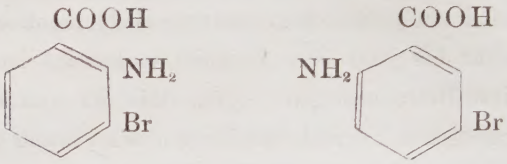
man annimmt, doppelt gebundene Kohlenstoffe lösen sich theilweise von einander los, und die frei werdenden Kohlenstoffverwandtschaften werden von dem sich addirenden Haloid gesättigt. Dagegen führen alle anderen Benzolformeln zu der Annahme hin, dafs bei solchen Reactionen sich einfach gebundene Kohlenstoffatome lösen, wofür bis jetzt kein Beispiel vorhanden ist.

Diese Betrachtungen zeigen, dafs der von Kekulé vorgeschlagenen Formel entschieden der Vorzug gebührt, und nunmehr blieb die Frage offen: ob die Stellungen 1, 2 und 1, 6, die zuerst von Ladenburg aufgeworfen wurden, identisch seien oder nicht. Der Unterschied dieser Stellungen lässt sich am besten durch folgende Symbole ausdrücken:

$$C - C \qquad C = C.$$

Doch ist derselbe ein so feiner, da er nur auf der verschiedenen Anordnung der Affinitäten der Kohlenstoffatome beruht, dafs man bezweifeln konnte, ob hierdurch eine Varietät in den chemischen Verbindungen hervorgerufen würde; und V. Meyer zeigte dann auch wirklich, gestützt auf experimentelle Thatsachen, dafs die Stellungen 1, 2 und 1, 6 identisch seien, oder dafs wenigstens der Unterschied so fein sei, dafs er für unsere Sinne nicht wahrnehmbar erscheine. Hübner und Petersen hatten nämlich gefunden, dafs zwei isomere Brom-Amidobenzoësäuren durch Herausnahme des Broms dieselbe Amidosäure lieferten, und V. Meyer zeigt nun, dafs der Brombenzoësäure, aus welcher jene Forscher die isomeren Brom-Amidobenzoësäuren dargestellt, die Stel-

lung (1, 3 resp. 1, 5) zukömmt, und dafs die Constitution der isomeren Säuren, die beim Entbromen dieselbe Anthranilsäure liefern, am besten durch folgende Schemen ausgedrückt werden könne:



Da nun die aus diesen beiden Säuren entstehenden Amidosäuren vollkommen identisch (d. h. beide Anthranilsäure) sind, so geht daraus hervor, dafs die Stellung 1, 2 und 1, 6 vollkommen gleich ist.

Sind in dem Kerne die sechs noch freien Verwandtschaftseinheiten durch einwerthige Wasserstoffatome gesättigt, so gelangt man zu der einfachsten aromatischen Verbindung, dem Benzol, welches als Grundlage aller aromatischen Verbindungen zu betrachten ist. Wird nun einer der Wasserstoffe des Benzols durch Chlor, Brom oder Jod vertreten, so entstehen Monoderivate des Benzols, die, da das Haloid sehr eng mit dem Kohlenstoff verbunden ist, sehr beständig sind, und deren Constitution sich ganz einfach aus den eben angeführten Thatsachen ergiebt.

Aber nicht nur die Constitution der einfachen Abkömmlinge des Benzols wurde durch die Theorie festgestellt, sondern auch die isomeren Verbindungen fanden hierdurch ihre Erklärung, indem man in letzteren

die Stellung der Seitenketten zu einander verschieden annimmt, und blieb es daher nur noch eine Frage des Experiments, die gegenseitige Stellung der Seitenketten in den verschiedenen isomeren Verbindungen aufzuklären.

Gräbe*) war wohl der Erste, der aus dem vorhandenen experimentellen Material das wichtigste zusammenstellte. Hierher gehört vor Allem die Angabe Baeyer's, der zeigte, dass man dem Mesitylen, um seine Bildung aus dem Aceton zu erklären, die Stellung 1, 3, 5 zuschreiben müsse, und welches wegen seiner symmetrischen Stellung die durch Herausnahme einer Seitenkette von ihm abgeleiteten Verbindungen (Isoxylol und Isophtalsäure) als der Stellung 1, 3 zugehörig charakterisirt. Von eben so grofser Wichtigkeit ist die Constitution der Phtalsäure, für welche Gräbe*) in seiner schönen Arbeit über Naphtalin die benachbarte Stellung der Seitenkette mit gröfster Genauigkeit nachwies. Vereinigt man die aus diesen beiden Resultaten sich ergebenden Schlüsse, so erhält man, da Phtalsäure 1, 2 und Isophtalsäure 1, 3 ist, für die Terephtalsäure die Stellung 1, 4.

Nun ist aber durch eine Reihe von Versuchen festgestellt, dafs nicht nur der Terepthalsäure selbst, sondern auch allen sogenannten Paraderivaten des Benzols, Toluols und der Benzoësäure dieselbe Stellung 1, 4 zukömmt; denn dasselbe Parabromtoluol, welches bei der Oxydation Parabrombenzoësäure giebt, kann nach den

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 149, S. 26.

Methoden von Kekulé und Fittig in Terephtalsäure übergeführt werden.

Dasselbe Resultat gaben die Versuche von Hoffmann und Körner, von welchen der Erstere das Toluidin in Toluil- und Terephtalsäure, der Letztere dasselbe Toluidin in Paraoxybenzoësäure resp. Anissäure übergeführt hat. Und ebenso die Versuche von Merz und Barth, von denen der Eine die Paratoluolsulfosäure in Terephtalsäure, der Andere in Paraoxybenzoësäure überführte.

Schliefslich haben Versuche von Irelan und Garrick ergeben, dafs die Brombenzolsulfosäure, als auch die Benzoldisulfosäure, die beim Schmelzen mit KOH Resorcin geben, bei Destillation von CNK Terephtalsäure liefern.

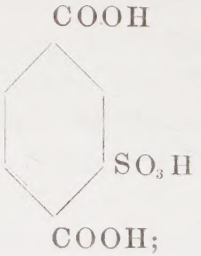
Es blieb daher nur noch die Frage offen, welche Stellung den Verbindungen der sogenannten Ortho- und Metareihe zukäme. Man war lange Zeit geneigt, den Körpern der Orthoreihe die Stellung 1, 2, und denen der Metareihe die Stellung 1, 3 zu geben, obgleich viele Eigenschaften dafür sprachen, dass die Metareihe der Stellung 1, 2 angehöre, so namentlich die innere Anhydridbildung der Körper dieser Reihe, die schon auf eine benachbarte Stellung der Seitenketten schliefsen läfst. Experimentell wurde diese Frage zuerst von V. Meyer*) entschieden, der in seiner interessanten Arbeit über zweifach substituirte Benzole nachwies, dafs

*) Berichte der Dentsch. Chem. Gesellschaft 1870, S. 112.

der Orthoreihe die Stellung 1, 3 zukomme, indem er die Sulfobenzoësäure (die beim Schmelzen mit KOH Oxybenzoësäure giebt) nach einer neuen, von ihm entdeckten Methode durch Schmelzen mit ameisensaurem Natron in Isophtalsäure überführte. Auch durch andere von ihm angestellte Versuche stellte er diese Thatsache fest, und es musste daher die bis dahin herrschende Ansicht fallen gelassen und für die Derivate der Benzoësäure folgende Stellung angenommen werden:

Salicylreihe.	Oxybenzoëreihe.	Parareihe.
(Meta)	Ortho	
1. 2.	1. 3.	1. 4.

Nachdem nun endgültig über die Stellung der zweifach substituirten Benzole entschieden war, lag der Gedanke nahe, in ähnlicher Weise die Aufklärung der Constitution der dreifach substituirten Benzole in Angriff zu nehmen und von einer der Carbonsäuren des Benzol ausgehend, die ja die Grundlage unserer Kenntnifs von der Constitution der substituirten Benzole bilden, zu einer Tricarbonsäure zu gelangen, die vielleicht identisch mit einer der von Baeyer früher entdeckten Tri- oder Hemimelithsäure wäre. Und ich will hier eines von mir angestellten Versuches erwähnen, der, obgleich er nicht das gewünschte Resultat lieferte, doch interessant genug ist, um hier eine Stelle zu finden. Ich ging hierbei von dem Gedanken aus, eine der Phtalsäuren in die Sulfosäure überzuführen, aus dieser durch Schmelzen mit ameisensaurem Natron eine Tricarbonsäure zu erhalten. Am geeignetsten hierzu schien mir wegen ihrer symmetrischen Stellung 1, 4 die Terephtalsäure



denn, betrachtet man die 4 noch zu vertretenden Wasserstoffe, so sieht man, dass ihre Stellung zu der Carboxylgruppe dieselbe ist, und daſs nur eine Sulfosäure von der Constitution 1, 3, 4 entstehen kann. Aber nicht nur die Constitution dieser Tricarbonsäure wurde hierdurch aufgeklärt, sondern, da die der Trimesinsäure als 1, 3, 5 feststeht, blieb für die dritte nur die Stellung: 1, 2, 5 übrig.

Die Darstellung der Sulfosäure bot viele Schwierigkeiten, und gelang es mir erst nach längerer Zeit, dieselben zu überwinden. Weder durch Erwärmen der Terephtalsäure mit rauchender Schwefelsäure im Wasserbade, noch durch Einleiten wasserfreier Schwefelsäure, konnte irgend welche Einwirkung erzielt werden. Zwar löste sich die Säure in der Schwefelsäure auf, doch fiel sie auf Zusatz von H_2O unverändert wieder heraus. Erst als ich die Terephtalsäure in zugeschmolzenen Röhren während der Dauer von 6 Stunden auf eine Temperatur von 200° erhitzte, hatte eine Einwirkung stattgefunden, und man konnte die gebildete Sulfosäure durch Eingieſsen in Wasser und Abfiltriren von der nur in geringer Menge vorhandenen, unveränderten Terephtalsäure trennen. Nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt und Abfiltriren wurde das Barytsalz durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, und gab Zahlen, die genau auf eine Monosulfosäure der Terephtalsäure stimmten.

Barytbestimmung.

$$0{,}3065\ C_6H_3\begin{cases}COOH\\COOH\\SO_3ba\end{cases}\text{ gaben }0{,}1155\ BaSO_4 = 0{,}0680\ Ba$$

= 22,1 % Ba gef., ber. 21,73 %.

Verbrennung des Barytsalzes.

0,3727 gaben 0,416 CO_2 und 0,0675 H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:
C_8	96	30,6 %	30,32 %
H_5	5	1,6 %	1,9 %
O_7	112	35,7	—
Ba	68,5	21,7 %	—
S	32	10,3 %	—
	313,5	99,9 %	

Versetzt man das Barytsalz mit K_2CO_3 — filtrirt vom kohlensaurem Baryt ab — und verschmilzt das so erhaltene Kalisalz mit ameisensaurem Na_2O, so bekömmt man eine Schmelze, die auf Zusatz von Säure viel schwefelige Säure entwickelt, jedoch nur reine Terephtalsäure enthält, woraus hervorgeht, dafs die gebildete Tricarbonsäure bei der Temperatur wieder CO_2 abspaltet und zu Terephtalsäure regenerirt wird; während ein anderer denkbarer Vorgang durch folgende Formel veranschaulicht wird:

$$C_6H_3\begin{cases}COOH\\COOH\\SO_3H\end{cases} + H_2 = H_2SO_3 + C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}.$$

Dies war der einzige mir bekannte Weg, um zu einer Tricarbonsäure zu gelangen, und da dieser Ver-

such gescheitert, gab ich meinen Untersuchungen, die dazu dienen sollten, die Constitution einer andern, eben so wichtigen Klasse von dreifach substituirten Benzolen, nämlich die der Bioxybenzoësäure, aufzuklären, eine andere Richtung und hier wurde meine Mühe von besserem Erfolge gekrönt.

Von den 6 nach der Kekulé'schen Theorie möglichen Modificationen der Bioxybenzoësäure kannte man bisher 3, nämlich: die Protocatechusäure, deren Identität mit der Carbohydrochinonsäure Barth nachwies, die Oxysalicylsäure und die Hypogallussäure, deren Auffassung als Dioxybenzoësäure kürzlich von Lichti in Zweifel gezogen wurde. — Ich halte es für angemessen, hier einige der Haupteigenschaften dieser Säuren anzuführen, um Letztere mit der von mir entdeckten Säure besser vergleichen zu können.

Die Protocatechusäure, die zuerst von Hesse durch Behandlung von Chinasäure mit Brom erhalten und Carbohydrochinsäure genannt wurde und als Zersetzungsproduct vieler organischen Körper, namentlich der Piperinsäure und Eugensäure, beim Schmelzen mit Kali auftritt, wurde zuerst synthetisch von Barth durch Einwirken von schmelzendem Kali auf Jodparaoxybenzoësäure erhalten, ebenso aus Sulfooxybenzoësäure, und von Malin durch Schmelzen von Sulfanissäure mit Kali. Sie krystallisirt mit 1 Molecül H_2O, schmilzt bei 198° und wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Die Oxysalicylsäure wurde zuerst von Lautermann durch Einwirkung von KOH auf Monojodsali-

cylsäure erhalten; sie krystallisirt wasserfrei, schmilzt bei 183, und giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung; Soda färbt sie violett.

Die Hypogallussäure von Mathiefsen und Forster aus der Hemipinsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure dargestellt, krystallisirt mit anderthalb Molecülen H_2O, und giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

Die Constitution dieser Säuren kann nicht dadurch ermittelt werden, dafs man Kohlensäure abspaltet, und das entstehende Bioxybenzol untersucht, da — abgesehen davon, dafs hierdurch ein Aufschlufs über die Stellung der Carboxyl-Gruppe zu den OH Gruppen überhaupt nicht erwartet werden kann — die entstehenden Producte Brenzcatechin und Hydrochinon die Fähigkeit besitzen, in einander überzugehen und daher nicht festzustellen erlauben, ob der erhaltene Körper das Product einer directen Kohlensäure-Abspaltung, oder einer darauf folgenden Umlagerung der Seitenketten sei.

Es mufste daher zur Feststellung der Constitution der Bioxybenzoësäuren ein anderer Weg betreten werden, und es war zuerst V. Meyer, welcher, gestützt auf seine Versuche, die die 1, 3 Stellung der Oxybenzoësäure präcisiren, sowie auf die Versuche von Barth über die Bildung von Protocatechusäure durch Einführung einer OH Gruppe, sowohl in die Oxybenzoësäure, als in die Paraoxybenzoësäure die Constitution

der Protocatechusäure, als entsprechend der Stellung 1, 3, 4 bezeichnete.

Inzwischen zeigte Remsen,*) dafs die aus Sulfobenzoësäure dargestellte Oxybenzoësäure Paraoxybenzoësäure beigemengt erhält, und Fittig**) wies darauf hin, dafs hierdurch die Versuche von Barth über die Bildung der Protocatechusäure aus Oxybenzoësäure an Beweiskraft verlieren, da dieselbe möglicherweise der Gegenwart von Paraoxybenzoësäure in der angewandten Oxybenzoësäure ihren Ursprung verdanke. Gleichzeitig erinnert er an die Bildung von Brenzcatechin aus Protocatechusäure, welche ihm die von V. Meyer angenommene benachbarte Stellung der OH Gruppe unannehmbar erscheinen liefs. Bei consequenter Durchführung dieser Ansichten würde sich, da die Bildung der Protocatechusäure aus Paraoxybenzoësäure keinem Zweifel unterliegt und somit die eine der OH Gruppen in der Protocatechusäure unzweifelhaft gegen die Carboxyl-Gruppe die Stellung 1, 4 besitzt, für Protocatechusäure die folgende Stellung ergeben:

*) Zeitschrift für Chem. 1871, S. 81.
**) Ebendaselbst S. 180.

welche die einzige ist, die unter Berücksichtigung ihrer Bildung aus Paraoxybenzoësäure dieselbe als Carbonsäure des Brenzcatechins erscheinen läfst.

Ich werde nun in Folgendem zeigen, dafs diese Constitution einer neuen, von der Protocatechusäure völlig verschiedenen Bioxybenzoësäure zukömmt, und dafs demnach für die Protocatechusäure die von V. Meyer zuerst aufgestellte Formel 1. 3, 4 beibehalten werden mufs.

Zur Darstellung einer Bioxybenzoësäure von bestimmt feststehender Constitution schien es vor Allem wichtig, von einem als einheitlich characterisirten Triderivate des Benzols auszugehen. Ein solches ist die Sulfosäure des 1, 4, Nitrotoluol *), $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\SO_3H\\NO_2\end{cases}$, welche von Beilstein und Kuhlberg durch Behandeln von festem (1, 4) Nitrotoluol mit rauchender Schwefelsäure erhalten, und welche, wie diese Forscher auf das Bestimmteste nachwiesen, eine einzige, keine Isomeren enthaltende Substanz ist.

Geht man von diesem Triderivate des Benzols aus, so hat man, um zu einer Bioxybenzoësäure zu gelangen, nur die Nitro- und Sulfo-Gruppe in demselben durch OH zu ersetzen und endlich die Methylgruppe zu Carboxyl zu oxydiren. Um indessen die Constitution der so erhaltenen Bioxybenzoësäure zu kennen, war es zunächst erforderlich, die Constitution der Nitrotoluol-

*) Ich verdanke dasselbe der Güte des Herrn Dr. Martius.

sulfosäure aufzuklären. — Da die Stellung der Nitro-Gruppe dieser Säure bekannt, blieb nur noch die Stellung der Sulfo zur Methyl-Gruppe festzustellen übrig.

Zu diesem Zweck wurde die Nitrotuolsulfosäure in die Amidosäure, und diese in die Diazo-Verbindung übergeführt, in welcher letzteren die Stickstoff-Gruppe nach der Methode von Giefs eliminirt und durch Wasserstoff ersetzt wurde.

I.

Nitrotoluolsulfosäure.

Diese von Beilstein und Kuhlberg*) zuerst rein dargestellte Säure erhält man leicht, wenn man festes Nitrotoluol 4 Tage lang mit rauchender Schwefelsäure bei mäfsiger Temperatur erwärmt. Nach dieser Zeit ist fast alles Nitrotoluol in die Sulfosäure verwandelt; man gieíst sie in Wasser, filtrirt von unverändertem Nitrotoluol ab und neutralisirt mit kohlensaurem Blei. Es ist übrigens nöthig, viel Wasser zu nehmen, da die freie Säure in stark schwefelsäurehaltigem Wasser ziemlich schwer löslich ist. Auch das Bleisalz verlangt viel Wasser zu seiner Lösung, und man mufs den Rückstand von schwefelsaurem Blei häufig auskochen, um nicht zu viel zu verlieren. Das Bleisalz krystallisirt mit 3 Molecülen H_2O in schö-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1870, S. 8.

nen blafsgelben Krystallbüscheln, und verliert über SO_4H_2 allmälig 2 Molecüle Krystallwasser. Seine Löslichkeit ist, wie schon Beilstein und Kuhlberg fanden, nicht sehr bedeutend: 100 Theile H_2O lösen bei 19° C. 15,3 Theile Salz. —

Behufs weiterer Verarbeitung wurde das Bleisalz durch kohlensaures Ammoniak in das Ammoniaksalz übergeführt, und dieses durch Behandlung mit Schwefelammonium in die Amidosäure.

II.

Amidotoluolsulfosäure.

Man erhält diese, gleichfalls von Beilstein und Kuhlberg entdeckte Säure, wie eben angeführt, durch Reduction mit Schwefelammonium und verfährt dabei folgendermafsen:

Das Ammoniaksalz der Nitrosäure wird zur Trockne verdampft und mit concentrirtem Ammoniak übergossen, darauf einige Zeit H_2S eingeleitet, dann erhitzt, und abermals H_2S eingeleitet; dann wird die ganze Menge zur Trockne verdampft und einige Zeit mit verdünnter HCl gekocht. Man filtrirt heifs vom Schwefel, worauf sich beim Erkalten schöne Krystalle der Amidotoluolsulfosäure ausscheiden. Dieselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heifsem löst sie sich leicht, enthält ein Molecül Krystallwasser und krystallisirt gewöhnlich

in schönen Tafeln, die sofort zu Boden sinken. Beim Behandeln mit salpetriger Säure geht dieselbe in die von mir zuerst dargestellte Diazoverbindung über.

III.

Diazoderivat der Amidotoluolsulfosäure

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\SO_3\\N=N\end{cases}$$

Man pulvert Amidotoluolsulfosäure sehr fein — denn nur dann gelingt die Operation — suspendirt in absolutem Alkohol und leitet einen Strom salpetrige Säure hindurch. Nach einiger Zeit gesteht die Masse zu einem dicken Brei und man filtrirt nun die entstandene Verbindung mit einer Bunsen'schen Pumpe und wäscht einigemal mit absolutem Alkohol nach.

Dieselbe hat folgende Eigenschaften:

Sie ist in Wasser leicht löslich, unlöslich in absolutem Alkohol. Ammoniak wirkt schon in der Kälte unter schwacher Gasentwickelung ein, während gleichzeitig eine rothe Färbung eintritt. Gegen Alkalien ist sie ziemlich beständig, und erst beim Erhitzen tritt unter prachtvoll rother Färbung Stickstoffentwickelung ein. Beim Erhitzen auf Platin verbrennt sie unter schwacher Detonation. Wasser oder Säuren zerlegen sie beim Kochen unter reichlicher Stickstoffentwickelung

Die Ersetzung des Stickstoffs dieser Verbindung durch Wasserstoff gelingt leicht, wenn man sie mit absolutem Alkohol unter dem Druck einer Quecksilbersäule von ca. 320 Millim. kocht. Die Verbindung löst sich dabei unter Aldehydbildung, Entwicklung von Stickstoff und brauner Färbung, und man erhält eine Toluolsulfosäure, deren Kalisalz durch Schmelzen mit KOH zunächst in ein Cressol, und dann weiter durch Oxydation unter Wasserstoffentwicklung in eine Oxybenzoësaure verwandelt wurde.

Der Vorgang hierbei wird durch folgende Formeln versinnlicht:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\SO_3\\N=N\end{cases} + C_2H_6O = C_2H_4O + 2N + C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_3H\end{cases}$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_3H\end{cases} + KOH = HKSO_3 + C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases}$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases} + \begin{matrix}KOH\\H_2O\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}COOK\\OH\end{cases} + 6H.$$

Hierbei geht die Vertretung des Schwefelsäurerestes durch OH ziemlich glatt vor sich, und man erhält ein flüssiges Cressol. — Es schien mir rathsam, durch die Erfahrung bei vielen Versuchen belehrt, die Operation an dieser Stelle zu unterbrechen, das Cressol durch Extrahiren der angesäuerten Schmelze mit Aether zu gewinnen, und sodann durch nochmaliges Schmelzen mit KOH die Oxydation des Methyls zu Carboxyl zu bewirken.

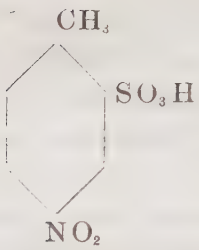
Salicylsäure.

Die so gewonnene Säure wurde dadurch gereinigt, dafs man den Aetherauszug der Schmelze mit wäfsrigem, kohlensaurem Ammoniak versetzte und stark schüttelte, wobei das unangegriffene Cressol unverändert in der ätherischen Lösung bleibt. Nachdem der Aether abgegossen, wurde die ammoniakalische Lösung angesäuert, und ihr die Salicylsäure durch Aether entzogen. Dieselbe krystallisirte in deutlich zu erkennenden Prismen. Zur weiteren Reinigung wurde sie der Sublimation unterworfen, und so in schönen, zoll-langen blendend weifsen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 155° gefunden wurde, die mit Eisenchlorid die schöne, tief violette Färbung der Salicylsäure zeigten und deren Zusammensetzung der Formel $C_7 H_6 O_3$ entsprach.

0,1670 Gr. gaben 0,3735 CO_2 und 0,0645 Gr. H_2O.

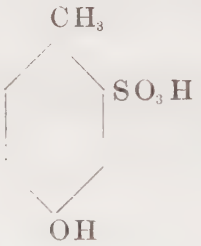
	Berechnet:		Gefunden:
C_7	84	60,9	61,01
H_6	6	4,3	4,3
O_3	48	44,8	—
	138	100,0	

Aus dem vorstehenden Versuche ergiebt sich mit Bestimmtheit, dafs die Stellung der Methyl- zur Sulfo-Gruppe in der Sulfosäure des festen Nitrotoluol die der Salicylsäure, d. h. 1, 2, ist und da die Nitro-Gruppe gegen die Methyl-Gruppe die Stellung 1, 4 besitzt, so ergiebt sich die Constitution der Nitrotoluolsulfo zu 1, 2, 4, wie folgende Formel versinnlicht:



Um dieselbe in eine Bioxybenzoësäure überzuführen, wurde ähnlich wie beim vorhergehenden Versuch verfahren, die Nitrotoluolsulfosäure in die Amidosäure, und diese in die Diazoverbindung übergeführt.

Kocht man Letztere mit Wasser, so entsteht unter Stickstoffaustritt eine Cressolsulfosäure, der folgende Constitution zukommt:



nach der Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}N=N\\SO_3\\CH_3\end{cases} + H_2O = N_2 + C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_3H\\CH_3\end{cases}$$

Hieraus erhält man die Bioxybenzoësäure, wenn man das Kalisalz mit KOH schmilzt, indem gleichzeitig der SO_3H-Rest durch OH vertreten, und die Methyl-Gruppe unter Wasserstoffentwicklung zu Carboxyl oxydirt wird.

2, 4 Bioxybenzoësäure.

Durch Schütteln der angesäuerten Schmelze mit Aether erhält man eine in Nadeln krystallisirende Säure, die noch phenolartige Verunreinigungen enthält. Zur Reinigung verfährt man folgendermafsen:

Man nimmt den Aetherrückstand mit Wasser auf, filtrirt von etwas ungelöster Schmiere und setzt zum Filtrat einige Tropfen einer Lösung von essigsaurem Blei. Hierauf wird das Blei wieder durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, wobei gleichzeitig alle Verunreinigungen mit zu Boden gerissen werden. — Man filtrirt und kocht dann, um den Schwefelwasserstoff zu vertreiben. Man erhält so eine farblose Flüssigkeit, der durch Aether die Säure entzogen wurde. Ich hielt es jedoch für gut, die ätherische Lösung noch mit kohlensaurem Ammoniak zu schütteln, um die letzten Spuren der phenolartigen Körper von der Säure zu entfernen, da ich die Beobachtung gemacht, dafs hierdurch der Schmelzpunkt der Säure um viele Grade herabgedrückt wurde. Die ammoniakalische Lösung wurde angesäuert und nun aus dem Aether eine, in schönen, sternförmig gruppirten Nadeln mit 3 Molecülen H_2O krystallisirende Säure erhalten.

0,2090 Gr. gaben bei der Verbrennung 0,3043 Gr. CO_2 und 0,1072 H_2O.

$$C_7 H_6 O_4 + 3 H_2 O.$$

	Berechnet:		Gefunden:
C_7	84	40,03	39,71
H_{12}	2	5,7 %	5,69 %
O_7	112	44,27	—

Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, giebt mit Eisenchlorid eine schöne, rothbraune Färbung, und schmilzt in krystallwasserhaltigem Zustande bei 148°. Sie löst sich in Ammoniak mit rother Farbe, die durch Säure wieder vergeht. Eine ammoniakalische Silberlösung wird durch die Säure sofort reducirt. Chlorkalk bewirkt eine Rosafärbung. Bei 120° längere Zeit getrocknet, verliert die Säure alles Krystallwasser, und zeigt nun den Schmelzpunkt 194°. Sie läfst sich leicht sublimiren und wird in kleinen, weifsen Nadeln erhalten, die denselben Schmelzpunkt 194° zeigen.

2, 4 Bioxybenzoësaurer Baryt

$$\left(C_6H_3\begin{cases}COO\\CH_2\\OH\end{cases}\right)_2Ba$$

Wurde so dargestellt, dafs man eine Lösung der Säure mit einer Barythydratlösung zusammenbrachte, den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure ausfällte, abfiltrirte und auf dem Wasserbade einengte, nochmals den ausgeschiedenen Baryt abfiltrirte und auskrystallisiren liefs. Es bildet verwachsene Nadeln, die leicht in H_2O löslich sind. Das Salz ist wasserfrei, wie durch eine Bestimmung festgestellt wurde, und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1785 Gr. gaben 0,0970 $BaSO_4$.

	Berechnet:		Gefunden:
C_7	84 %	37,6 %	—
H_5	5	2,2	—
O_4	64	30,5	—
Ba	68,5	30,7	31,5 % Ba.

Leider war die Ausbeute an Säure aus den Kalischmelzen sehr gering, so dafs mir das Material zu weiteren Versuchen fehlte. Doch sind die angeführten Eigenschaften so charakteristisch und verschieden von denen der anderen Bioxybenzoësäuren, dafs sie mit keiner verwechselt werden kann.

Die folgende Tabelle ist geeignet, diese Unterschiede deutlich hervortreten zu lassen:

Bioxybenzoësäuren	Schmelzpunkt	Molecüle Krystallwasser	Färbung durch Eisenchlorid	Verhalten gegen essigs. Blei
Protocatechusäure . . .	198°	1 Mol. H_2O	grün	wird gefällt.
Oxysalicylsäure	183°	—	blau	
Hypogallussäure		$1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O	blau	
2, 4 Bioxybenzoësäure .	194° wasserhaltig 148°	3 Mol.	rothbraun	wird nicht gefällt.

Ich habe für die von mir dargestellte Bioxybenzoësäure einfach den Namen „2, 4 Bioxybenzoësäure“ gewählt, um gleichzeitig ihre Constitution erkennen zu lassen, und ich möchte hier ganz besonders noch einmal die von V. Meyer angegebene neue Bezeichnungsweise für alle Derivate des Benzols empfehlen, da sie mit Leichtigkeit die Constitution und den Ursprung der

Verbindung erkennen läfst und uns vor einer Menge neuer Namen bewahrt, die das Gedächtnifs beschweren. Der Unterschied in der Constitution der neuen Säure von der Protocatechusäure wird dann am besten durch folgendes Schema ausgedrückt:

2, 4 Bioxybenzoësäure.

Protokatechusäure.

Versuch,

um von der Salicylsäure direct zur Phtalsäure zu gelangen.

Schon V. Meyer und Ador hatten öfter Versuche angestellt, um einen Körper der Salicylreihe in die Phtalsäure überzuführen, ohne den gewünschten Erfolg zu haben. Auch bei meiner Arbeit lag der Gedanke nahe, indem dieselbe Toluolsulfosäure, die beim Schmelzen mit KOH Salicylsäure gab, beim Destilliren mit CNK eine Toluylsäure geben mufste, die vielleicht durch solide Oxydation in Phtalsäure überging. Zu diesem Zweck wurde die Toluolsulfosäure durch Zersetzen der Diazoverbindung mit absolutem Alkohol unter Druck dar-

gestellt und die so erhaltene Säure mit CNK in Portionen von 10 Gr. der Destillation unterworfen. Man erhält dabei ein flüssiges Nitril, das sich mit alkoholischem Kali sehr schwer zersetzt und eine mit Wasser-Dämpfen flüchtige Toluylsäure liefert. Doch sind die Ausbeuten hierbei so minimal (von 40 Gr. Toluolsulfosäure einige Milligramm der Toluylsäure), daſs die Untersuchung aus Mangel an Material aufgegeben werden muſste. Ich habe bei den verschiedenen Versuchen verschiedene Hitze und Dauer der Zeit bei der Destillation stattfinden lassen, aber kein besseres Resultat erzielen können.